

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/13			A 6 1 K 7/13	
C 0 9 B 67/42			C 0 9 B 67/42	A
D 0 6 P 3/08			D 0 6 P 3/08	

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-6832  
 (22) 出願日 平成8年(1996)1月18日  
 (31) 優先権主張番号 9 5 0 0 5 8 7  
 (32) 優先日 1995年1月19日  
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932  
 ロレアル  
 L O R E A L  
 フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14  
 (72) 発明者 エリック・ボン  
 フランス・92110・クリシイ・リュ・アン  
 リ・バルブッセ・9  
 (72) 発明者 ロラン・ドゥ・ラ・メトリ  
 フランス・78110・ル・ヴェジネ・プール  
 パール・デ・エタースニス・31  
 (74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ケラチン繊維の酸化染色組成物と、この組成物を使用した染色方法

(57) 【要約】

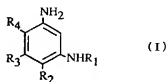
【化2】

【課題】 染色力、および洗濯や光等の要因に対する染色の持続性に優れた酸化染色組成物およびこの組成物を用いた染色方法を提供する。

【解決手段】 染色に適した媒体中に、パラフェニレンジアミン、2-メチル-パラフェニレンジアミン等の第1の酸化塩基、

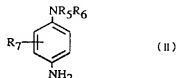
一次の式 (I) :

【化1】



〔上式 (I) 中、R<sub>1</sub>は水素原子等を表し、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素原子等を表し、R<sub>4</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルコキシ基等を表す〕で示されるメタフェニレンジアミン誘導体類等の修正剤、

一次の式 (I 1) :



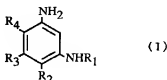
〔上式 (I 1) 中、R<sub>5</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基等を表し、R<sub>6</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のモノヒドロキシアルキル基等を表し、R<sub>7</sub>は水素原子等を表す〕で示される第3級パラフェニレンジアミン誘導体類等の第2の酸化塩基、を含ませしめ、これらの染色組成物を使用してケラチン繊維を染色する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に、  
一パラフェニレンジアミン、2-メチルパラフェニレンジアミン、および酸とのそれらの付加塩類から選択される少なくとも1つの第1の酸化塩基、

一次の式(Ⅰ)：

【化1】

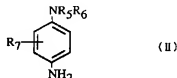


【上式(Ⅰ)中、R<sub>1</sub>は、水素原子、またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルキル基、またはC<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルキル基を表し；R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルキル基、もしくはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のヒドロキシルアルコキシ基を表し、

R<sub>4</sub>は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルコキシ基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアミノアルコキシ基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルコキシ基またはC<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルコキシ基、または2, 4-ジアミノフェノキシアルコキシ基を表し、R<sub>1</sub>が水素原子を示す場合、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は同時にβ-ヒドロキシエチルオキシ基を示さず、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が同時に水素原子を示す場合、R<sub>4</sub>はメトキシ以外のものである】で示されるメタフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩類から選択される少なくとも1つの修正剤、

一次の式(ⅠⅠ)：

【化2】



【上式(ⅠⅠ)中、R<sub>5</sub>は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルキル基、またはC<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルキル基を表し；R<sub>6</sub>は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルキル基、またはC<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルキル基を表し；R<sub>7</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルキル基、またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルコキシ基、またはハロゲン原子を示す】で示される第3級パラフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩類から選択される少なくとも1つの第2の酸化塩基、を含有してなることを特徴とするヒトの髪等のケラチン繊維の酸化染色組成物。

【請求項2】 酸との付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類および酒石酸塩類から選択されること

を特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 式(Ⅰ)のメタフェニレンジアミン誘導体類が、3, 5-ジアミノ-1-エチル-2-メトキシベンゼン、3, 5-ジアミノ-2-メトキシ-1-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-エトキシベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)メタン、1-(β-アミノエチルオキシ)-2, 4-ジアミノベンゼン、2-アミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-4-メチルアミノベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-エトキシ-5-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-5-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-1-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β, γ-ジヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メトキシベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類から選択されることを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 式(ⅠⅠ)の第3級パラフェニレンジアミン誘導体類が、1-(N-エチル-N'-β-ヒドロキシエチル)-アミノ-4-アミノベンゼン、1-N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、1-N, N'-ビス(β, γ-ジヒドロキシプロピル)アミノ-4-アミノベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 パラフェニレンジアミンおよび/または2-メチルパラフェニレンジアミンおよび/または酸とのこれらの化合物の付加塩類が、染色組成物の全重量に対して、約0.005~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】 パラフェニレンジアミンおよび/または2-メチルパラフェニレンジアミンおよび/または酸とのこれらの化合物の付加塩類が、染色組成物の全重量に対して、約0.05~7重量%であることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 式(Ⅰ)のメタフェニレンジアミン誘導体類が、染色組成物の全重量に対して、0.0001~5重量%であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】 式(Ⅰ)のメタフェニレンジアミン誘導体類が、染色組成物の全重量に対して、0.005~3重量%であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 式(ⅠⅠ)の第3級パラフェニレンジアミン誘導体類が、染色組成物の全重量に対して、0.0005~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】 式(11)の第3級パラフェニレンジアミン誘導体が、染色組成物の全重量に対して、0.05〜7重量%であることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 前記染色に適した媒体が、水、または、水と、 $C_1-C_4$ の低級アルコール類、グリセロール、グリコール類およびグリコールエーテル類、芳香族アルコール類、それらの類似物および混合物から選択される少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 pHが、2〜12であることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】 パラフェニレンジアミン、2-メチルパラフェニレンジアミン、式(11)の第3級パラフェニレンジアミン誘導体類、およびそれらの付加塩類以外の酸化塩基類、および/または式(1)のメタフェニレンジアミン誘導体類、および酸とそれらの付加塩類以外の修正剤類、および/または直接染料類を、さらに含有してなることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 ヒトの髪等のケラチン組成に、請求項1ないし13のいずれか1項に記載の染色組成物を用い、使用時に染色組成物に添加されるか、同時に、または順次、別々に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤により、酸性、中性もしくはアルカリ性のpHで呈色せしめることを特徴とするヒトの髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項15】 酸化組成物中に存在する酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルキル金属の臭素酸塩、過ホウ酸塩および過硫酸塩等の過塩から選択されてなることを特徴とする請求項14に記載の染色方法。

【請求項16】 請求項1ないし13のいずれか1項に記載の染色組成物を収容する第1の区分と、該染色組成物と組合せて用いられる酸化剤を含有する酸化組成物を収容する第2の区分の多区分を有することを特徴とする多区分染色装置または染色キット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも1つの、適切に選択されたメタフェニレンジアミン誘導体と、少なくとも1つの、適切に選択された第3級パラフェニレンジアミン誘導体とを組み合わせて、パラフェニレンジアミンおよび/または2-メチルパラフェニレンジアミンとを含有する、ケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維の酸化染色組成物、およびこの組成物を使用した染色方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の技術、ケラチン繊維、特にヒトの髪

を、酸化染料の先駆物質類、特に、一般に、“酸化塩基”と呼ばれるオルトフェニレンジアミン類またはパラフェニレンジアミン類、オルトアミノフェノール類またはパラアミノフェノール類を含有する染色組成物類で染色することが知られている。酸化染料の先駆物質、すなわち酸化塩基類は、酸化物質と組み合わせる無色かわずかに着色した化合物類であり、酸化縮合により、着色した化合物類および染料類になる。

【0003】また、修正剤類または染料変調剤類と組み合わせることにより、酸化塩基類により得られる色調を変化させることができることが知られており、変調剤は、特に、芳香族のメタージアミン類、メタアミノフェノール類およびメタージフェノール類から選択される。

【0004】酸化塩基類および修正剤類として使用される種々のモジュールは、豊富なカラーパレットを得ることを可能にする。

【0005】これら酸化染料類により得られる、いわゆる永久的な着色は、さらに、いくらかの要求を満足させるものでなくてはならない。すなわち、毒物学的な欠点がなく、所望の強度の色調が得られ、外的要因（光、酸素、天候、洗浄、パーマ、汗、摩擦）に対して良好な持続性を有するものでなくてはならない。

【0006】また、染料類は、白髪に着色可能なものでなければならず、最後に、可能な限り、非選択的でなければならず、言い換えれば、実際に、髪の前端から末端までの敏感度（傷み具合）が異なる、1本のケラチン繊維に沿った着色偏差が最小になるようにしなければならない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】少なくとも1つの酸化染料の先駆物質と組み合わせ、修正剤として少なくとも1つのメタフェニレンジアミン誘導体を含有する、ケラチン繊維の酸化染色組成物類は、既に、仏国特許第2362116号にて提案されている。しかしながら、これらの組成物類にて得られた着色は、特に、髪が洗髪および光にさらされるといった、種々の攻撃的な要因に対する着色の持続性について、全く満足のいくものではなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】本発明の目的は、ケラチン繊維、特に、髪のようなヒトのケラチン繊維の酸化染色用で、良好な染色特性を有する新規な組成物類を提供することにある。

【0009】本出願人は、パラフェニレンジアミン、および/または2-メチルパラフェニレンジアミン、および/または酸とのそれらの付加塩類の1つ、

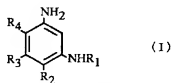
一式(1)として以下に記載する、少なくとも1つの特定のメタフェニレンジアミン誘導体、

一式(Ⅰ)として以下に記載する、少なくとも1つの特定の第3級パラフェニレンジアミン誘導体、を組み合わせてることによって、特に耐性があり、選択性が低く、強い着色を生じる新規の染料類を得ることが可能になることを見出した。

【0010】この発見が、本発明の基礎を形成するものである。

【0011】よって、本発明の第1の主題は、ケラチン繊維類、特に髪などのヒトのケラチン繊維類を酸化染色組成物において、適切な染色用媒体中に、パラフェニレンジアミン、2-メチルパラフェニレンジアミン、および酸によるそれらの付加塩類から選択される少なくとも1つの第1の酸化塩基、一次の式(Ⅰ)：

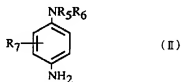
【化3】



[上式(Ⅰ)中、R<sub>1</sub>は、水素原子、またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルキル基、またはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルキル基を表し；R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、同一でも異なっているもよく、水素原子、またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基、もしくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のヒドロキシルアルコキシ基を表し、R<sub>4</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルコキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアミノアルコキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルコキシ基またはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルキル基、または2, 4-ジアミノフェノキシアルコキシ基を表し、R<sub>1</sub>が水素原子を示す場合、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は同時にβ-ヒドロキシエチルオキシ基を示さず、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が同時に水素原子を示す場合、R<sub>4</sub>はメトキシ以外のものである]で示されるメタフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩から選択される少なくとも1つの修正剤、

一次の式(Ⅰ)：

【化4】



[上式(Ⅰ)中、R<sub>5</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルキル基、またはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルキル基を表し；R<sub>6</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のモノヒドロキシルアルキル基、またはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のポリヒドロキシルアルキル基を表し；R<sub>7</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基、またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルコキシ基、または

ハロゲン原子を示す]、で示される第3級パラフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩類から選択される少なくとも1つの第2の酸化塩基、を含むしてなる酸化染色組成物にある。

【0012】上述した組成物類で得られる着色は、良好な染色強度を有し、大気中の要因、例えば、光および酸素な天候、汗、および髪が受けるであろう種々の処理(洗髪、パーマ)のいずれに対しても、優れた抵抗力を有する。これらの特性は、洗髪や光に対して、得られた着色の抵抗力に關し、特に顕著である。

【0013】本発明の他の主題は、この組成物を使用するケラチン繊維類の酸化染色方法にある。

【0014】本発明の染色組成物類に使用可能な酸による付加塩類は、特に、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類および酒石酸塩類から選択できる。

【0015】上述した式(Ⅰ)のメタフェニレンジアミン誘導体類としては、特に、3, 5-ジアミノ-1-エチル-2-メトキシベンゼン、3, 5-ジアミノ-2-メトキシ-1-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-エトキシベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)メタン、1-(β-アミノエチルオキシ)-2, 4-ジアミノベンゼン、2-アミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-4-メチルアミノベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-エトキシ-5-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-5-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-1-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β, γ-ジヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メトキシベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類を挙げることができる。

【0016】上述した式(Ⅰ)の第3級パラフェニレンジアミン誘導体類としては、特に、1-(N-エチル-N'-β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、1-N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、1-N, N'-ビス(β, γ-ジヒドロキシプロピル)アミノ-4-アミノベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類を挙げることができる。

【0017】パラフェニレンジアミンおよび/または2-メチルパラフェニレンジアミンおよび/または酸とのこれらの化合物類の付加塩(類)は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約0.0005~10重量%、さらに好ましくは、約0.05~7重量%である。

【0018】メタフェニレンジアミン誘導体、すなわち、本発明の式(Ⅰ)の誘導体は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約0.001~5重量%、さらに好ましくは、0.005~3重量%である。

【0019】第3級パーフェニレンジアミン誘導体、すなわち、本発明の式(11)の誘導体類は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約0.005〜10重量%、さらに好ましくは、0.05〜7重量%である。

【0020】染色に適切な媒体(またはビクル)は、一般に、水、または、水に十分に溶解しない化合物類を可溶化させるための少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなる。有機溶媒類としては、例えば、 $C_1$ 〜 $C_4$ の低級アルコール類、例えば、エタノールおよびイソプロパノール；グリセロール；グリコール類およびグリコールエーテル類、例えば、2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール=モノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル、また芳香族アルコール類、例えば、ベンジルアルコールまたはアノキシエタノール、それらの類似物および混合物を挙げることができる。

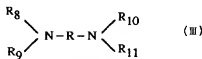
【0021】溶媒類は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約1〜40重量%、さらに好ましくは、約5〜30重量%の割合で存在する。

【0022】上述した染色組成物のpHは、一般的に、2〜12である。ケラチン繊維類の染色に従来より使用されている酸性化剤または塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる。

【0023】酸性化剤類としては、例えば、鉱酸類または有機酸類、例えば、塩酸、オルトリン酸、カルボン酸類、例えば、酒石酸、クエン酸および乳酸、およびスルホン酸類を挙げることができる。

【0024】塩基性化剤類としては、例えば、アンモニア、アルカリ金属の炭酸塩、アルカノールアミン類、例えばモノ-, ジ-およびトリエタノールアミン類、およびそれらの誘導体類、水酸化ナトリウムおよび水酸化カルウム、および次の式(11)：

【化5】



【式(11)】中、Rは、任意にヒドロキシル基または $C_1$ 〜 $C_4$ のアルキル基で置換されるプロピレン基； $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ および $R_{11}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子または $C_1$ 〜 $C_4$ のアルキル基、または $C_1$ 〜 $C_4$ のヒドロシアルキル基を表す]で示される化合物類を挙げることができる。

【0025】本発明の染色組成物は、上述した染料に加えて、他の酸化塩基類および/または他の修正剤類および/または直接染料類、特に、色調を調整させるもの、または光沢を富ませるものを含有してもよい。

【0026】また、本発明の染色組成物は、従来より髪

類、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性、双性の界面活性剤類またはそれらの混合物類、無機または有機の増粘剤類、酸化防止剤類、浸透剤類、金属イオン封鎖剤類、香料類、バブファ―類、分散剤類、コンディショナー類、例えば、シリコーン類、例えば、皮膜形成剤類、防腐剤類、乳白剤類を含有してもよい。

【0027】本発明の染色組成物は、種々の形態、例えば、液体類、クリーム類またはゲル類の形態、またはケラチン繊維類、特にヒトの髪を染色するのに適した他の形態で提供することができる。

【0028】本発明の他の主題は、上述した染色組成物を使用するケラチン繊維類、特に、髪などのヒトのケラチン繊維類の染色方法にある。

【0029】この方法において、上述した染色組成物は、着色される繊維類に適用され、使用時に染色組成物に添加されるか、同時に、または順次、別々に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤により、酸性、中性、アルカリ性のpHで呈色する。

【0030】本発明の染色方法の好ましい実施例では、染色に適した媒体中に、着色を発現させるために十分な量の酸化剤を少なくとも1つ含有する酸化組成物に、上述した染色組成物を、使用時に混合する。ついで、得られた混合物をケラチン繊維類に適用し、約3〜40分間、好ましくは約5〜30分間、作用するまで放置し、その後、繊維類をすすぎ、洗髪し、再度すすいで乾燥させる。

【0031】上述した酸化組成物中に存在する酸化剤は、従来よりケラチン繊維類の酸化染色に使用されている酸化剤類から選択可能であり、このようなものとしては、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩、過塩( per salt )類、例えば、過ホウ酸塩および過硫酸塩を挙げることができる。過酸化水素が特に好ましい。

【0032】上述した酸化剤を含有する酸化組成物のpHは、染色組成物と混合した後に、ヒトのケラチン繊維に適用される組成物のpHが、結果として、2〜12、さらに好ましくは5〜11の間で変わりうるような値とされる。これは、ケラチン繊維類の染色で従来から使用されている、例えば、上述したような酸性化剤またはアルカリ性化剤で所望の値に調整される。

【0033】また、上述した酸化組成物は、髪を染色組成物に、従来より使用されている種々のアジュバント類、例えば、上述したものを含有してもよい。

【0034】ケラチン繊維類に最終的に適用される組成物は、種々の形態、例えば、液体類、クリーム類またはゲル類、またはケラチン繊維類、特に、ヒトの髪を染色するために適切な任意の他の形態で提供できる。

【0035】本発明の他の主題は、多区分装置または染色キット、すなわち上述した染色組成物を収容する第1の区分と、上述した酸化組成物を収容する第2の区分の

多区分を有する任意の他の包装システムにある。これらの装置は、髪に適用される所望の混合物を得るための手段を装備したものであってよく、このような装置としては、例えば、本出願人の仏国特許第2 5 8 6 9 1 3号が挙げられる。

【0036】

【実施例】次に、本発明の実施例を例証するが、これらは、本発明を限定するものではない。

【0037】実施例1ないし3

次の表1に示す本発明の染色組成物を調製した（含有量はグラムで表す）。

【表1】

表1

実 施 例	1	2	3
パラ-フェニレンジアミン	0.7		0.2
2-メチルパラ- フェニレンジアミン		0.2	
2, 4-ジアミノ-1- ( $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ) ベンゼン=ジヒドロクロリド	0.08	0.05	
2-アミノ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ- 1-メトキシベンゼン			0.1
1-N, N'- ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ- 4-アミノベンゼン-スルファート	0.15	0.3	0.1
レゾルシノール	0.5	0.4	0.35
共通の染料ピヒクル (*)	(*)	(*)	(*)
水	全体を 100g とする量	全体を 100g とする量	全体を 100g とする量

(★) 表1中、共通の染料ピヒクルは、以下の組成からなる。

- 2molのグリセロールでポリグリセロール  
ル化されたオレイルアルコール 4.0g
- 78%の活性物質類を含有する、4mol  
のグリセロールでポリグリセロール化され  
たオレイルアルコール 5.69g (活性物質)
- オレイン酸 3.0g
- AKZO社からエトミン (ETHOMEEN) 012  
の商品名で販売されている2molのエチ  
レンオキシドによるオレイルアミン 7.0g
- 55%の活性物質を含有する、ジエチルア  
ミノプロピル=ラウリルアミノスクシンナ  
マート、ナトリウム塩 3.0g (活性物質)
- オレイルアルコール 5.0g
- オレイン酸=ジエタノールアミド 12.0g
- プロピレングリコール 3.5g
- エチルアルコール 7.0g
- ジプロピレングリコール 0.5g
- プロピレングリコール=モノメチルエーテ  
ル 9.0g
- 35%の活性物質を含有する、メタ重亜硫  
酸ナトリウム水溶液 0.455g (活性物質)
- 酢酸アンモニウム 0.8g

—酸化防止剤、金属イオン封鎖剤  
香料、防腐剤

適量  
適量

—20%の $\text{NH}_3$ を含有するアンモニア水溶液 10.2g

【0038】使用時に、各々の染色組成物を、pHが約3で、20容量の過酸化水素水（6重量%）を含有する、同量の酸化組成物に混合した。

【0039】得られた各々の混合物のpHを約10.2にし、白髪を90%含有する天然の灰色の髪の実例に、3

0分間適用した。ついて、前記髪の実例をすすぎ、通常の洗髪を行い、乾燥した。

【0040】髪の実例は、次の表2に示す色調に染色された。

【表2】

表2

実施例	天然の髪の色調
1	栗灰色
2	金褐色
3	金灰色

【0041】比較例1、2および実施例4

【表3】

次の表3に示す染色組成物を調製した。

表3

実 施 例	比較例1	比較例2	実施例4
パラ・フェニレンジアミン (mol)	$3 \times 10^{-3}$		$2.5 \times 10^{-3}$
2, 4-ジアミノ-1- ( $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ) ベンゼン-ジヒドロクロリド (mol)	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$
1-N, N'- ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ- 4-アミノベンゼン-スルファート (mol)		$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
共通の染料ビヒクル(*)	(*)	(*)	(*)
水	全体を 100g とする量	全体を 100g とする量	全体を 100g とする量

【0042】各々の染料組成物は、染料類を全体で $6 \times 10^{-3} \text{mol}$ 含有する。

【0043】使用時に、各々の染色組成物を、pHが約3で、20容量の過酸化水素水（6重量%）を含有する、同量の酸化組成物に混合した。

【0044】得られた各々の混合物のpHを約10.2にし、白髪を90%含有するパーマがかかった灰色の髪の実例に、30分間適用した。ついて、前記髪の実例をすすぎ、通常の洗髪を行い、乾燥した。

【0045】続いて、髪の実例の色を、ミノルタCM2002色差計で、マンセル系により評価した。

【0046】マンセル表記法により、色を、用語H/V/Cにより定義した。なお、3つのパラメーターは、それぞれ、色調または色相(H)、強度または明度(V)、および純度または彩度(C)を示し、この用語における斜線は、単に協約上のものであって、割合を示すものではない。

【0047】このように染色された髪の実例を、続いて、

洗髪耐久試験〔アヒバーテクソマット (Ahiba-Texomat) 〕機にかけた。

【0048】このため、髪束を、通常のシャンプー溶液に浸されたバスケットに入れた。このバスケットを頻繁に上下に動かし、回転して、手の摩擦作用を再現し、泡立てた。

【0049】この試験を3分間行ったら、髪束を取り出し、すすいで乾燥した。染色された髪束を、連続して8回、洗髪試験にかけた。

【0050】髪束の色を、ミノルタCM2002色差計を使用し、再度、マンセル系にて評価した。

【0051】洗髪前の髪束の色と、洗髪後の髪束の

色の色差は、例えば、「色、工業と技術 (Couleur, Industrie et Technique) 」の1978年度版の第5巻、14-17頁に記載されている、ニッカーソン(Nickerson)の式： $\Delta E = 0.4 C_o \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$ を適用することによって算出される。

【0052】この式において、 $\Delta E$ は2つの髪束の色差を表し、 $\Delta H$ 、 $\Delta V$ および $\Delta C$ は、H、VおよびCのパラメータの絶対値の変動を表し、 $C_o$ は、色差が算出される髪束の純度を表す。

【0053】結果を次の表4に示す。

【表4】

表4

	洗髪前の髪の色	洗髪後の髪の色	退色度合い			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
比較例1	8.55 PB 0.3/1.7	9.5 PB 1.9/2.1	0.95	1.6	0.4	11.5
比較例2	6.75 PB 0.3/3.4	1.25 PB 1.6/4.1	5.5	1.3	0.7	17.4
実施例4	7.95 PB 0.3/1.6	7.0 PB 0.9/2.8	0.95	0.6	1.2	7.8

【0054】本発明の実施例4の組成物、すなわち、パラフェニレンジアミン、本発明の式(1)で示されるメタフェニレンジアミン誘導体、および本発明の式(11)で示される第3級パラフェニレンジアミン誘導体を含有する組成物により、上述した3つの化合物類

のうち、各々2つのみを含有するために、本発明の一部とはならない、比較例1および2の組成物により得られた着色よりも、洗髪に対する抵抗力に優れた着色が得られることが、この結果により示された。